

Prof. dr hab. Andrzej Szewczyk
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Natalii Pierunek,
zatytułowanej: „Efekt magnetokaloryczny w nieuporządkowanych strukturalnie stopach i
związkach międzymetalicznych pierwiastków ziem rzadkich z metalami przejściowymi”,
przygotowanej pod opieką prof. dr. hab. Bogdana Idzikowskiego (promotora)
oraz dr. inż. Zbigniewa Śniadeckiego (promotora pomocniczego),
przedstawionej Radzie Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu**

W swojej rozprawie doktorskiej pani mgr inż. Natalia Pierunek zajmuje się bardzo istotnym i budzącym od kilkunastu lat olbrzymie zainteresowanie zagadnieniem poszukiwania takiego materiału, który wykazuje w pobliżu temperatury pokojowej na tyle silny efekt magnetokaloryczny, że można by go wykorzystać w chłodziarkach magnetycznych. Szacuje się, że chłodziarki magnetokaloryczne byłyby efektywniejsze energetycznie od stosowanych obecnie chłodziarek sprężarkowych, tj. osiągałyby ok. 60% sprawności cyklu Carnota, podczas gdy aktualnie wykorzystywane chłodziarki osiągają ok. 40% sprawności tego cyklu. Dotychczasowe rezultaty poszukiwań trochę rozczarowują, bo nie znaleziono dotąd materiału, który miałby odpowiednie parametry i nie ulegałby degradacji w wyniku wielokrotnych procesów przemagnesowania. Niemniej jednak jest to w dalszym ciągu jeden z najbardziej gorących tematów fizyki magnetyzmu. Aktualnie zarysowują się dwie koncepcje badawcze. Część naukowców poszukuje materiału, który charakteryzowałby się bardzo dużą izotermiczną zmianą entropii (i adiabatyczną zmianą temperatury) pod wpływem pola magnetycznego - w dość wąskim przedziale temperatur, np. w okolicy magnetostrukturalnego przejścia fazowego, zakładając, że aktywny moduł chłodziarki byłby kaskadą elementów różniących się nieco składem chemicznym, tak by każdy element pracował w optymalnej dla siebie temperaturze. Druga grupa badaczy interesuje się raczej materiałami, w których maksymalna wartość wspomnianych dwóch parametrów charakteryzujących wielkość efektu magnetokalorycznego nie jest rekordowo duża, ale za to maksimum efektu magnetokalorycznego obejmuje szeroki zakres temperatur, tak że aktywny moduł chłodziarki mógłby być wykonany z tego samego materiału.

Rozprawa pani Pierunek wpisuje się w tę drugą koncepcję badawczą. Autorka prezentuje badania dwóch grup materiałów: amorficznych stopów o składzie: $Gd_{0.65}Fe_{15-x}Co_{5+x}Al_{10}X_5$ ($x = 0, 5, 10$; $X = Al, Si, B$) oraz dwóch rodzin krystalicznych faz Lavesa o składzie $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ i $Y_{1-x}Tb_xCo_2$ ($0 \leq x \leq 1$). Pani mgr Pierunek wytworzyła wszystkie te materiały, stosując metodę gwałtownego schładzania z wykorzystaniem wirującego walca, często określaną angielskim zwrotem „melt-spinning”. Następnie scharakteryzowała wytworzone materiały, wykorzystując metodę dyfrakcji rentgenowskiej, wykonała pomiary ich namagnesowania i podatności magnetycznej w funkcji temperatury, po czym - stosując termodynamiczną relację Maxwella - wyznaczyła najczęściej podawany parametr charakteryzujący wielkość efektu magnetokalorycznego, tj. izotermiczną zmianę entropii pod wpływem pola magnetycznego. Pani

Pierunek rozważyła też zależność tego parametru od temperatury i wielkości przykładanego pola magnetycznego.

Istotnym i bardzo interesującym elementem pracy jest zastosowanie do analizy uzyskanych rezultatów, zaproponowanej przez Victorino Franco metody konstruowania uniwersalnej zależności izotermicznej zmiany entropii od temperatury i analizowania w oparciu o nią rodzaju magnetycznego przejścia fazowego, w pobliżu którego występuje maksimum efektu magnetokalorycznego. Do innych istotnych rezultatów rozprawy zaliczam też:

1. Zbadanie wpływu składu chemicznego badanych materiałów na temperaturę pojawiania się maksimum efektu magnetokalorycznego.
2. Ustalenie, że nieporządek strukturalny, występujący w próbkach uzyskanych metodą gwałtownego schładzania, ma korzystny wpływ na wielkość występującego w nich efektu magnetokalorycznego i wartość ich „wydajności chłodniczej” RC (refrigerant capacity).
3. Ustalenie, że porządkujące strukturę wygrzewanie próbek zmniejsza wartość parametrów charakteryzujących wielkość efektu magnetokalorycznego.

Wartościowym rezultatem wykonanych badań namagnesowania, podatności zmiennopolewej i ciepła właściwego jest też wykazanie, że nieporządek strukturalny w uzyskanych metodą „melt-spinning” fazach Lavesa sprawia, że w niskich temperaturach pojawia się w tych próbkach stan wykazujący cechy charakterystyczne dla szkieł spinowych, a w temperaturach wysokich, powyżej temperatury Curie (mamy tu do czynienia z uporządkowaniem ferrimagnetycznym, a więc w zasadzie poprawniej byłoby nazywać tę temperaturę uporządkowania temperaturą Néela) występuje rzadko spotykany stan paramagnetyczny (opisany w odnośnikach literaturowych [96] i [70]). Ważnym rezultatem jest też wykazanie, że temperaturowe zależności izotermicznej zmiany entropii pod wpływem pola magnetycznego w związkach $(Y,Tb)Co_2$, wyznaczone na podstawie zmierzonych zależności ciepła właściwego od temperatury, są zgodne z zależnościami wyznaczonymi z wykorzystaniem relacji Maxwella.

Uznanie dla jakości omówionych wyżej rezultatów wyrazili również - jeszcze wcześniej niż ja - edytorzy i recenzenci renomowanych czasopism Journal of Alloys and Compounds i IEEE Transactions on Magnetics, gdyż właśnie w tych czasopismach opublikowane zostały dwie prace pani Pierunek, prezentujące część wyników przedstawionych w rozprawie doktorskiej, a konkretnie - rezultaty badań stopów amorficznych oraz faz Lavesa $(Y,Gd)Co_2$.

Jeżeli chodzi o merytoryczną część pracy, to mam jedynie dwa zastrzeżenia i proszę panią Pierunek o ustosunkowanie się do nich na obronie:

1. Na str. 88, w tekście napisane jest, że: „Zależność $C_p(T)$ dla $Y_{0.8}Tb_{0.2}Co_2$ dąży do wartości 150 J/molK **zgodnie z wartością przewidzianą przez prawo Dulonga-Petita ...**”, a na rys. 4.30 nad strzałką wskazującą wartość 150 J/(mol K) podany jest wzór $3nR$ bez informacji, co oznacza n . Istotnie, ciepło właściwe ciała stałego powinno dążyć do wartości przewidywanej przez prawo Dulonga-Petita, danej wzorem $3nR$, w którym n oznacza liczbę atomów w jednej cząsteczce chemicznej rozpatrywanego związku. Ponieważ związki RCO_2 zawierają w cząsteczce chemicznej 3 atomy, zgodna z prawem Dulonga-Petita wartość ciepła właściwego wynosi ok. 85 J/(mol K), a nie 150 J/(mol K). W przybliżeniu do takiej właśnie wartości ~ 85 J/(mol K) dąży ciepło właściwe związków $(Y,Tb)Co_2$, zawierających w pozycjach atomów ziem rzadkich powyżej 20% Tb. Dziwi mnie, dlaczego zgodnie z rys. 4.30 ciepło właściwe $Y_{0.8}Tb_{0.2}Co_2$ ma wartość ok. 150 J/(mol K), a więc wartość ok.

dwukrotnie większą niż wynikająca z prawa Dulonga-Petita. Oczywiście istnieją mechanizmy fizyczne, takie jak termiczna rozszerzalność sieci krystalicznej czy wkład elektronowy do ciepła właściwego, które mogą sprawić, że ciepło właściwe jest nieco większe niż przewiduje prawo Dulonga-Petita, ale jak Autorka uzasadnia wartość dwukrotnie większą?

2. Na rys. 4.31 przedstawiona jest zależność C_p/T od temperatury. Naturalne jest więc, że wielkość przedstawiona na osi rzędnych powinna być wyrażona $\text{J}/(\text{mol K}^2)$, w $\text{J}/(\text{kg K}^2)$, albo - jeżeli symbol C_p oznaczałby pojemność cieplną, a nie ciepło właściwe - w J/K^2 . Nie rozumiem, jak może być ona wyrażona w J/K , tak jak podaje Autorka.

Podsumowując tę część recenzji, po zapoznaniu się z przedłożoną rozprawą oraz dwoma publikacjami, w których pani Pierunek przedstawiła część wyników rozprawy, stwierdzam, że merytoryczna zawartość pracy doktorskiej stanowi „oryginalne rozwiązanie problemu naukowego”, a także wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną doktorantki w dziedzinie fizyki oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, spełnia więc wymagania sformułowane w punkcie 1. art. 13. „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”.

Moje dużo większe zastrzeżenia budzi redakcyjna strona rozprawy. Wprawdzie koncepcja i konspekt pracy są bardzo dobre i logiczne, a także bardzo dobrze (pomijając nieistotne niezręczności stylistyczne) napisane są rozdziały „Wstęp” i „Wnioski i podsumowanie” oraz podrozdziały dotyczące struktury i metod wytwarzania badanych materiałów, jednak pozostała część pracy napisana jest bardzo niestarannie, a wręcz niechlujnie. Odnoszę wrażenie, że rozprawa była pisana w pośpiechu i że Autorka przed złożeniem pracy nie przeczytała spokojnie i krytycznie napisanego tekstu. Trudno mi bowiem inaczej wytłumaczyć sobie fakt, że pani Pierunek odwołuje się w tekście do nieistniejącego podrozdziału (odwołanie do podrozdziału 1.2.2 na str. 24), do niewłaściwej tabeli (odwołanie do tab. 2.2 na str. 14 i 16, zamiast do tab. 1.2) i rysunku (na str. 86 jest odwołanie do rys. 3.6, a powinno być do 2.5), a równocześnie nie podaje w tekście odsyłaczy do niektórych rysunków (do rys. 4.25, 4.31 i 4.32). Razi mnie też brak staranności w opisach niektórych pozycji literaturowych. Na przykład wiadomo, że wiele cenionych czasopism, takich jak *Phys. Rev. B* czy *J. Appl. Phys.*, przeszło na system identyfikowania artykułów nie poprzez podanie strony, na której artykuł znajduje się w wydanym tomie, a poprzez podanie numeru artykułu i dalej oznaczanie jego stron kolejnymi liczbami. Tymczasem w kilku przypadkach (np. [17], [18], [70], [96], [97]) Autorka podaje tylko numer tomu i ewentualnie to, że artykuł ma strony od pierwszej do ostatniej, a nie podaje jego numeru, co utrudnia wyszukanie takiej pracy. Również w opisie pozycji książkowej [88] są podani autorzy i rok wydania, ale nie wiadomo, jaki jest tytuł cytowanej książki. Lekturę rozprawy utrudnia również to, że niektóre strony złamane są nie w miejscach, w których byłoby logicznie uzasadnione - np. na początku rozdziału lub podrozdziału, a tam, gdzie edytor tekstu uznał, że nie zmieści na pozostałej części strony rysunku, a więc przeniósł go na drugą stronę.

Odnoszę wrażenie, że pisząc rozprawę, a zwłaszcza jej część literaturową, tj. spore fragmenty rozdziałów „Wybrane zagadnienia teoretyczne” i „Wytwarzanie stopów oraz metody badawcze”, autorka posługiwała się angielskojęzycznymi opracowaniami, np. instrukcją obsługi urządzenia PPMS, i tłumaczyła je na język polski bardzo niestarannie, czasami dosłownie i dość

nieporadnie, nie zwracając uwagi na to, że składnia angielska jest nieco odmienna od polskiej i że polska terminologia często nie jest dosłownym tłumaczeniem terminologii angielskiej. W rezultacie w pracy jest wiele stwierdzeń nieprecyzyjnych, czasami wręcz błędnych, a niektóre fragmenty, jak chociażby opis zamieszczony pod rys. 2.5, są trudno zrozumiałe. Na przykład, w kilku miejscach pojawiają się zwroty: „zależność temperatury od namagnesowania” (podpis rys. 2.8), „zależność pola magnetycznego od zmian entropii magnetycznej” (str. 58), chociaż wiadomo, że powinno być odwrotnie, tj. że chodzi o zależność wymienionych wielkości od temperatury. Poniżej podaję tylko dwa przykłady niezbyt poprawnego opisu znanych zjawisk. Pierwszym z nich jest opis paramagnetyzmu Pauliego. Na str. 27 Autorka pisze: „Paramagnetyzm Pauliego jest szczególnym przypadkiem uporządkowania magnetycznego występującego w układzie ze wzmocnionymi oddziaływaniami wymiennymi”, a dalej dodaje: „Wzmocnienie oddziaływań wymiennych powiązane jest z magnetyzmem elektronów wędrownych”. Otóż nie, paramagnetyzm Pauliego nie jest „uporządkowaniem magnetycznym”, a właściwością wielu materiałów, posiadających niezerową koncentrację elektronów na powierzchni Fermiego i nie jest konieczne, żeby oddziaływania wymiany pomiędzy wędrownymi elektronami były istotne. Faktycznie, jeżeli w danym materiale oddziaływania wymienne pomiędzy elektronami wędrownymi są na tyle silne, że wymagają uwzględnienia, to - zgodnie z modelem Stonera - następuje tzw. wymienne wzmocnienie, ale podatności materiału, a nie „oddziaływań wymiennych”. Przy dostatecznie silnej wymianie pojawia się rozbieżność podatności, co odpowiada pojawieniu się uporządkowania ferromagnetycznego. Sądzę, że Autorka wpadła tu w pułapkę niewłaściwego przetłumaczenia często stosowanego angielskiego zwrotu „an exchange enhanced Pauli paramagnet”. Dla porządku należy wspomnieć, że w niektórych materiałach, np. RNi_5 czy RCo_2 , w których podsieć metalu przejściowego zachowuje się jak paramagnetyk Pauliego, podatność Pauliego tej podsieci istotnie wzmacnia oddziaływanie wymienne pomiędzy magnetycznymi jonami R (wykazali to m.in. R. Lemaire i D. Gignoux w swoich pracach) jednak - jak wynika z kontekstu, w którym Autorka kilkakrotnie używa zwrotu „wzmocnienie oddziaływań wymiennych” - nie chodzi jej o ten właśnie efekt. Razi mnie także stwierdzenie (str. 29 i 28), że antyferromagnetyzm i ferromagnetyzm związane są z „dalekozasięgowymi oddziaływaniami wymiennymi jonów magnetycznych”. Otóż dalekozasięgowe to jest uporządkowanie, a oddziaływania wymienne są krótkozasięgowe, tj. o zasięgu najwyżej kilku stałych sieci. Jedynie oddziaływania typu RKKY mają nieco większy zasięg i ich znak ma charakter oscylacyjny, ale i je trudno nazwać dalekozasięgowymi.

Razi mnie też nieprecyzyjne tłumaczenie instrukcji obsługi opcji do pomiaru ciepła właściwego systemu PPMS. Analizując równania transportu ciepła (3.12) - (3.14), Autorka pisze, że C_{total} , $C_{platform}$ i C_{sample} , to ciepło właściwe, odpowiednio, platformy kalorymetrycznej z próbką, platformy kalorymetrycznej i próbki. W rzeczywistości nie chodzi tu o ciepło właściwe, które jest wielkością intensywną, wyrażoną na jednostkę masy lub mol substancji, a o pojemność cieplną całego kalorymetru z próbką, kalorymetru i próbki.

Generalnie uważam, że Autorka osiągnęłaby dużo lepszy efekt, gdyby pisząc cześć wprowadzającą, literaturową, a zwłaszcza podrozdział 2.3, poświęcony przemianom fazowym, posługiwała się nie tekstami angielskimi, a dostępnymi książkami napisanymi w języku polskim, zwłaszcza książką profesorów Klamuta, Durczewskiego i Sznajda „Wstęp do fizyki przejść fazowych”, dość starym, ale bardzo dobrym podręcznikiem A. Morrisha „Fizyczne podstawy magnetyzmu” oraz podręcznikiem R. White’a „Kwantowa teoria magnetyzmu”.

W podsumowaniu mojej recenzji chcę zwrócić uwagę na fakt, że wspomniana powyżej „Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” wymaga w swoim art. 13, aby rozprawa doktorska stanowiła „oryginalne rozwiązanie problemu naukowego”, nie formułuje jednak wymagań odnośnie redakcyjnej strony rozprawy. Tak więc nawet wtedy, gdyby wprowadzająca, przeglądowa część rozprawy, zredagowana w oparciu o dane literaturowe, była napisana pięknym literackim językiem i nie zawierała żadnych nieścisłości czy pomyłek, to nie mogłaby być ona sama w sobie podstawą rozprawy doktorskiej. Oczywiście strona redakcyjna rozprawy, do której w przypadku przedłożonej pracy mam najwięcej zastrzeżeń, jest elementem istotnym, mającym wpływ na czytelność i wartość dydaktyczną rozprawy, jest jednak ona tylko elementem dodatkowym. Najistotniejsze jest to, że - jak napisałem w podsumowaniu pierwszej części recenzji - przedstawiona rozprawa doktorska pani Pierunek stanowi oryginalne rozwiązanie ważnego i interesującego problemu naukowego, a jej wyniki zostały opublikowane w dwóch artykułach zamieszczonych w międzynarodowych czasopismach, znajdujących się w części A listy Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

W związku z powyższym stwierdzam, że przedłożona rozprawa spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w art. 13 ww. ustawy oraz w „Rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora” i zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk z wnioskiem o dopuszczenie mgr inż. Natalii Pierunek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Andrzej Szewczyk